

10/527088

DT15 Rec'd PCT/PTO 110 MAR 2005

612.44794X00

**IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE**

Applicant(s): March FLEURY, et al.

Serial No.: Not Yet Assigned

Filed: March 10, 2005

For: METHOD FOR MEASURING THE WETTABILITY  
OR ROCKS BY NUCLEAR MAGNETIC RESONANCE

**CLAIM FOR PRIORITY**

Commissioner of Patents  
P.O. Box 1450  
Alexandria, VA 22313-1450

March 10, 2005

Sir:

Under the provisions of 35 U.S.C. 119 and 37 CFR 1.55, the applicant(s)  
hereby claim(s) the right of priority based on:

France Application 02/11.283 filed September 11, 2002

Respectfully submitted,

  
\_\_\_\_\_  
Donald E. Stout  
Registration No. 26,422  
ANTONELLI, TERRY, STOUT & KRAUS, LLP

DES/dc  
(703) 312-6600



REC'D 14 NOV 2003  
WIPO PCT

# BREVET D'INVENTION

## CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

### COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 22 AOUT 2003

Pour le Directeur général de l'Institut  
national de la propriété industrielle  
Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE

#### DOCUMENT DE PRIORITÉ

PRÉSENTÉ OU TRANSMIS  
CONFORMÉMENT À LA  
RÈGLE 17.1.a) OU b)

**INSTITUT  
NATIONAL DE  
LA PROPRIETE  
INDUSTRIELLE**

**SIEGE**  
26 bis, rue de Saint Petersbourg  
75800 PARIS cedex 08  
Téléphone : 33 (0)1 53 04 53 04  
Télécopie : 33 (0)1 53 04 45 23  
[www.inpi.fr](http://www.inpi.fr)



26 bis, rue de Saint Pétersbourg  
75800 Paris Cedex 08  
Téléphone : 33 (1) 53 04 53 04 Télécopie : 33 (1) 42 94 86 54

# BREVET D'INVENTION

## CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI

INPI  
N° 11354-02

### REQUÊTE EN DÉLIVRANCE

#### page 1/2

BR1

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

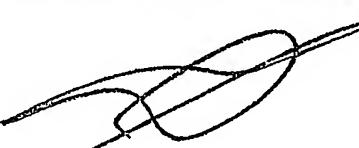
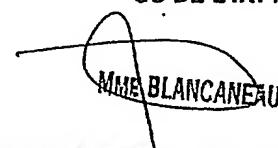
DB 540 07 / 010201

Réservé à l'INPI	
<b>REMISE DES PIÈCES</b> DATE <u>11/09/2002</u> LIEU <u>99</u> N° D'ENREGISTREMENT <u>0211283</u> NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE PAR L'INPI <u>11 SEP. 2002</u>	
<b>Vos références pour ce dossier</b> <i>( facultatif )</i> JC/CLN	
<b>Confirmation d'un dépôt par télécopie</b> <input type="checkbox"/> N° attribué par l'INPI à la télécopie	
<b>2 NATURE DE LA DEMANDE</b> <input checked="" type="checkbox"/> <b>Cochez l'une des 4 cases suivantes</b> <ul style="list-style-type: none"> <li><input type="checkbox"/> Demande de brevet</li> <li><input type="checkbox"/> Demande de certificat d'utilité</li> <li><input type="checkbox"/> Demande divisionnaire</li> <li><input type="checkbox"/> <i>Demande de brevet initiale ou demande de certificat d'utilité initiale</i> N° _____ Date _____</li> <li><input type="checkbox"/> <i>Transformation d'une demande de brevet européen Demande de brevet initiale</i> N° _____ Date _____</li> </ul>	
<b>3 TITRE DE L'INVENTION</b> (200 caractères ou espaces maximum) <b>METHODE DE MESURE DE LA MOUILLABILITE DE ROCHES PAR RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE</b>	
<b>4 DÉCLARATION DE PRIORITÉ</b> <b>OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE</b> <b>LA DATE DE DÉPÔT D'UNE</b> <b>DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE</b>	
Pays ou organisation Date _____ N° _____ Pays ou organisation Date _____ N° _____ Pays ou organisation Date _____ N° _____ <input type="checkbox"/> <b>S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»</b>	
<b>5 DEMANDEUR</b> (Cochez l'une des 2 cases)	
<input checked="" type="checkbox"/> <b>Personne morale</b> <input type="checkbox"/> <b>Personne physique</b>	
Nom ou dénomination sociale <u>INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE</u>	
Prénoms	
Forme juridique <u>Organisme Professionnel</u>	
N° SIREN <u>11111111111111</u>	
Code APE-NAF <u>11111</u>	
Domicile ou siège	Rue <u>1 et 4 avenue de Bois Préau</u>
	Code postal et ville <u>921852 Rueil-Malmaison cedex</u>
	Pays
Nationalité <u>française</u>	
N° de téléphone <i>( facultatif )</i> <u>01 47 52 60 00</u> N° de télécopie <i>( facultatif )</i> <u>01 47 52 70 03</u>	
Adresse électronique <i>( facultatif )</i>	
<input type="checkbox"/> <b>S'il y a plus d'un demandeur, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»</b>	

**BREVET D'INVENTION**  
**CERTIFICAT D'UTILITÉ**

**REQUÊTE EN DÉLIVRANCE**  
page 2/2

**BR2**

REMISE DES PIÈCES DATE <u>11/03/2002</u> LIEU <u>93</u> N° D'ENREGISTREMENT <u>0211283</u> NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI		Réservé à l'INPI
DB 540 9 W / 010501		
<b>5 Vos références pour ce dossier : (facultatif)</b>		JC/CLN
<b>6 MANDATAIRE (s'il y a lieu)</b>		
Nom <u>ELMALEH</u> Prénom <u>Alfred</u> Cabinet ou Société <u>INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE</u>		
N° de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel		
Adresse	Rue	1 et 4 avenue de Bois Préau
	Code postal et ville	<u>9218512</u> Rueil-Malmaison cedex
	Pays	France
N° de téléphone (facultatif) <u>01 47 52 60 00</u> N° de télécopie (facultatif) <u>01 47 52 70 03</u> Adresse électronique (facultatif)		
<b>7 INVENTEUR (S)</b>		<b>Les inventeurs sont nécessairement des personnes physiques</b>
Les demandeurs et les inventeurs sont les mêmes personnes		<input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non : Dans ce cas remplir le formulaire de Désignation d'inventeur(s)
<b>8 RAPPORT DE RECHERCHE</b>		<b>Uniquement pour une demande de brevet (y compris division et transformation)</b>
Établissement immédiat ou établissement différé		<input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>
Paiement échelonné de la redevance (en deux versements)		<b>Uniquement pour les personnes physiques effectuant elles-mêmes leur propre dépôt</b>
		<input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non
<b>9 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES</b>		<b>Uniquement pour les personnes physiques</b> <input type="checkbox"/> Requise pour la première fois pour cette invention (joindre un avis de non-imposition) <input type="checkbox"/> Obtenue antérieurement à ce dépôt pour cette invention (joindre une copie de la décision d'admission à l'assistance gratuite ou indiquer sa référence) : AG <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>
Si vous avez utilisé l'imprimé «Suite», indiquez le nombre de pages jointes		
<b>10 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE</b> (Nom et qualité du signataire) Alfred ELMALEH, Chef du Département Brevets		<b>VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI</b>   <b>Mme BLANQUEFAUX</b>

## Désignation du domaine technique

La présente invention concerne une méthode de mesure de la mouillabilité d'échantillons de roches par la mesure du temps de relaxation par résonance magnétique nucléaire à faible champ.

5 La méthode trouve des applications notamment pour l'analyse de roches prélevées dans une formation souterraine recelant ou susceptible de receler des hydrocarbures

La connaissance de différents paramètres et notamment de la mouillabilité des roches, est aussi utile notamment quand on doit procéder à une récupération assistée d'une formation, par une injection d'un fluide sous pression, et que l'on doit déterminer par des 10 tests préalables le fluide (liquide ou gaz) qui convient le mieux pour déplacer les effluents.

L'invention trouve aussi des applications en génie civil pour faire de l'hydrologie de terrains pour évaluer leur degré de pollution par exemple, ou encore dans le bâtiment pour tester des matériaux de construction afin notamment de décider de traitements hydrofuges par exemple.

## 15 Présentation de l'art antérieur

On connaît des méthodes pour déterminer la mouillabilité des roches vis à vis de l'eau et de l'huile qui peuvent y être contenues, comportant la réalisation de cycles de drainage de la roche c'est-à-dire de déplacement des fluides visant à diminuer la saturation en eau, suivi d'une imbibition, en désignant par ce terme un déplacement des fluides 20 permettant d'augmenter la saturation en eau ( $S_w$ ) de la roche. La pression capillaire  $P_c$  en un point se définit comme la différence à l'équilibre entre la pression  $P(\text{huile})$  de l'huile et celle  $P(\text{eau})$  de l'eau. Ce paramètre n'a de sens que si les deux fluides sont en phase continue dans le milieu poreux. Pour un milieu mouillable à l'eau, seules les valeurs positives ont un sens. Par contre, lorsque le milieu a une mouillabilité mixte, les fluides 25 peuvent rester en phase continue aussi bien pour les pressions capillaires ( $P_c$ ) positives que négatives.

Pour une application de ce type, un cycle complet de mesure de la pression capillaire comporte généralement (Fig.1) :

a) un drainage primaire positif d'un échantillon saturé initialement en eau à 100% (courbe 1) ;

b) une imbibition positive (courbe 2) ;

c) une imbibition négative (courbe 3) ;

5 d) un drainage négatif (courbe 4) ; et

e) un drainage secondaire positif (courbe 5).

Il existe différents types de dispositif capables de dresser les courbes de la Fig.1.

Dans un dispositif dit à "plaque poreuse", décrit notamment par le brevet US 4 506 542, l'échantillon de roche poreuse contenant deux fluides en phases continues, est 10 placé dans une cellule allongée terminée à ses deux extrémités opposées par des barrières capillaires perméables à un premier fluide. Ce premier fluide est injecté sous pression au travers de la première membrane et on mesure la différence de pression entre la pression d'injection et la pression du fluide évacué à l'autre extrémité. Les pressions des deux fluides ainsi que la pression capillaire  $P_c$  sont constantes le long de l'échantillon, et la 15 saturation est supposée uniforme.

Il est également connu de procéder par centrifugation à vitesse progressive au moyen de dispositifs de centrifugation tels que ceux décrits par exemple par les brevets FR 2 772 477 (US 6 185 985) ou FR 2 763 690 ou encore dans les brevets EP 603 040 (US 5 463 894) ou FR 2 798 734) du demandeur.

20 L'échantillon initialement saturé avec un premier liquide (de la saumure par exemple) est placé (Fig.10) dans un récipient ou godet allongé A contenant un deuxième fluide de densité différente de l'huile par exemple). Le godet A est fixé au bout d'un bras tournant B, et on lui applique une force centrifuge de façon à étudier les déplacements des fluides dans l'échantillon au cours d'au moins deux phases distinctes. Durant une première 25 phase de drainage, on soumet alors l'ensemble à une force centrifuge dirigée suivant la longueur du récipient de manière à exercer sur lui une force d'expulsion qui tend à faire sortir une partie du premier fluide. Le champ de pression créé par la centrifugation s'exprime en fonction de la densité  $\rho$ , du rayon  $R$  et de la vitesse angulaire  $w$ , par la relation :  $1/2 w^2 \rho (R_{max}^2 - R^2)$ , pour chaque fluide. On impose que la pression des 30 deux fluides à la sortie de l'échantillon soit la même et qu'elle s'annule à la sortie. Dans le

même temps, le deuxième fluide pénètre à l'intérieur de l'échantillon. Les deux fluides se déplacent à l'intérieur de l'échantillon jusqu'à une position d'équilibre où la force due à la pression capillaire dans les pores, compense la force centrifuge exercée. Une sonde de mesure, est placée dans le godet, sur le côté de l'échantillon. La sonde peut être de type 5 capacatif par exemple et comporter une tige métallique, isolée par une gaine en céramique. On mesure la capacité entre la tige et le fluide conducteur (la saumure), qui est proportionnelle à la hauteur immergée. Avec ce moyen de mesure, la précision de mesure est de 1,5% du volume poreux. La sonde détecte la position de l'interface entre les deux liquides dans le godet et transmet les signaux de mesure à un automate E de commande et 10 d'acquisition de signaux de mesure regroupant des moyens hydrauliques de circulation des liquides et un appareil d'acquisition

Dans la phase de ré-imbibition, on diminue la vitesse de façon à étudier la réintégration du fluide initial dans l'échantillon. Les saturations locales mesurées avec ce type de dispositif, sont calculées par un programme d'inversion à partir de la quantité totale 15 d'eau expulsée hors de l'échantillon.

Suivant une autre méthode dite "dynamique", on place un échantillon dans une cellule allongée terminée à ses deux extrémités par des membranes perméables à l'eau. A une première extrémité, on injecte directement de l'huile sous pression dans l'enceinte. De l'eau y est également injectée mais cette injection est effectuée au travers de la membrane 20 et à une pression inférieure. A l'extrémité opposée, l'huile est évacuée directement alors que l'eau sort au travers de la membrane terminale. En réglant les débits d'injection d'huile et d'eau, on s'arrange pour que la pression capillaire soit la même à l'entrée de l'enceinte qu'à sa sortie, ce qui entraîne une saturation uniforme pouvant être déduite du bilan des fluides. La pression capillaire est obtenue par exemple en mesurant la différence entre les 25 pressions de l'huile et de l'eau à la sortie de l'enceinte. Une telle méthode est décrite notamment par Brown H.W. in "Capillary Pressure Investigations" Petroleum Transaction AIME, vol. 192, 1951. Des exemples de mise en œuvre sont décrits par exemple dans les brevets EP 729 022 (US 5 698 772) ou EP-A- 974 839 (US 6 229 312) du demandeur.

On connaît également une méthode dite semi dynamique dans laquelle on confine 30 un échantillon de roche imbibé avec un premier fluide dans une cellule close, on injecte un autre fluide sous pression à une première extrémité de l'enceinte et on balaie l'extrémité opposée par un fluide à basse pression mis en circulation par des moyens de pompage qui

entraîne au dehors le fluide drainé. Le dispositif comporte des moyens de mesure de la pression et la saturation de l'échantillon différents de sa longueur, la quantité de fluide évacué et la résistivité électrique de l'échantillon. Cette méthode est mise en œuvre par exemple dans le brevet FR 2 708 742 (US 5 679 885) du demandeur.

5 Ces courbes de drainage et d'imbibition ayant été établies, il est connu de calculer les indices de mouillabilité WI à partir des aires  $A_d$  et  $A_i$  délimitées par les courbes de pression capillaire positives et négatives, comme le montre la Fig.1, par la relation

$$WI_{(USBM)} = \log \frac{A_d}{A_i}.$$

### La méthode selon l'invention

10 La méthode de mesure de la mouillabilité d'un échantillon de roche poreuse en présence d'eau et d'huile, selon l'invention comporte la détermination de la surface poreuse mouillée \*par l'en eau et de la surface poreuse mouillée par l'huile quand l'échantillon est saturé en eau et en huile, et le calcul de l'indice de mouillabilité par combinaison des valeurs obtenues des dites surfaces.

15 La détermination de la surface poreuse mouillée en eau et de la surface poreuse mouillée par l'huile quand l'échantillon est saturé en eau et en huile, est obtenue par exemple par le biais de mesures de temps de relaxation de l'échantillon placé dans un appareil à résonance magnétique nucléaire.

On détermine par exemple l'indice de mouillabilité par la relation :

$$20 \quad I_{RMN} = \frac{SM_w - SM_o}{SM_w + SM_o} \text{ ou la relation } I_{RMN} = \log_{10} \frac{SM_w}{SM_o}$$

dans lesquelles  $SM_w$  est la surface poreuse mouillée par l'eau et  $SM_o$  est la surface poreuse mouillée par l'huile lorsque le milieu poreux est saturé en eau et huile.

Suivant un mode de mise en œuvre, on détermine l'indice de mouillabilité par les opérations suivantes :

25 a) on mesure les temps caractéristiques de relaxation de l'échantillon saturé en eau ;

b) on mesure les temps caractéristiques de relaxation de l'huile dans l'échantillon en présence d'eau, dans une zone proche de la saturation (Swir) de l'échantillon ;

c) on mesure les temps caractéristiques de relaxation de l'eau dans l'échantillon en présence d'huile, dans une zone proche de la saturation résiduelle (Sor) ;

5 d) on mesure les temps de relaxation de l'échantillon dans un état où son point de saturation à 100% en huile est atteint ; et

e) on combine les mesures des différentes temps de relaxation pour obtenir le dit indice.

Suivant un mode préféré de mise en œuvre, on détermine les temps de relaxation des étapes a) à c) après application à l'échantillon d'une centrifugation.

10 Suivant un mode préféré de mise en œuvre, on détermine les temps de relaxation de l'étape d) après déplacement forcé des fluides dans l'échantillon placé dans une cellule de confinement.

De préférence, on choisit une huile dont le temps de relaxation intrinsèque ( $T_B$ ) est le plus grand possible et le plus proche de l'eau, du dodécane par exemple.

15 Les temps caractéristiques de relaxation sont par exemple ceux qui correspondent soit au maxima des courbes de saturation soit à des valeurs moyennes des dites courbes.

On vérifie à l'expérience que la mesure de  $I_{RMN}$  obtenue par la méthode est aussi sensible mais nécessite bien moins de temps à établir et qu'elle est applicable à un grand nombre d'échantillons.

## 20 Présentation succincte des figures

Les caractéristiques et avantages de la méthode et du dispositif selon l'invention, apparaîtront plus clairement à la lecture de la description ci-après d'un exemple non limitatif de réalisation, en se référant aux dessins annexés où :

25 - la figure 1 montre des exemples de courbes de pression capillaire nécessaires à la détermination de l'indice de mouillabilité classique  $U_{SBM}$  (United States Bureau of Mines) ;

- les figures 2a et 2b montrent respectivement la distribution des temps de relaxation  $T_2$  pour une roche mouillable à l'eau saturée en eau et en huile, et une représentation de la distribution de phase (matrice en hachuré, eau en gris clair et huile en gris plus foncé) ;
- les figures 3a et 3b montrent respectivement la distribution des temps de relaxation  $T_2$  pour une roche de mouillabilité intermédiaire saturée en eau et en huile (même partie centrale que pour la figure 2), et une représentation de la distribution de phase (matrice en hachuré, eau en gris clair et huile en gris plus foncé) ;
- la figure 4 montre sur des courbes de pression capillaire, les valeurs de saturation où les mesures de relaxation RMN sont faites ;
- 10 - la figure 5 montre un exemple de distribution des temps de relaxation  $T_2$  aux valeurs de saturation indiquées à la figure 4 (de bas en haut : 100% eau, Swi, Sor et 100% dodecane) ; et
- la figure 6 montre la relation entre l'indice  $I_{RMN}$  et l'indice  $I_{USBM}$  standard ;
- la figure 7 montre schématiquement une cellule de confinement avec un circuit permanent de chauffage par circulation de fluide ; et
- 15 - la figure 8 montre schématiquement l'agencement d'un dispositif de centrifugation utilisé pour la mise en œuvre de la méthode.

### Description détaillée de la méthode

On rappelle que la technique d'analyse RMN consiste essentiellement à rappeler, à appliquer à un objet à tester un premier champ magnétique statique  $B_0$  de polarisation destiné à aligner les noyaux des protons d'hydrogène initialement orientés au hasard, suivant la direction du champ puis à un deuxième champ magnétique impulsif oscillant à la fréquence de Larmor perpendiculaire au premier créé par des bobinages excités par un signal de commande pour réaliser une expérience de résonance magnétique nucléaire. Quand ce champ impulsif cesse, le retour des noyaux vers leur état initial ou relaxation, engendre des signaux électromagnétiques (échos) qui sont détectés et analysés. A partir des caractéristiques d'amplitude de ces signaux, on détermine la présence de paramètres physiques de l'objet.

On propose de définir un nouvel indice de mouillabilité construit en combinant des valeurs de la surface poreuse  $SM_w$  mouillée par l'eau et de la surface poreuse  $SM_o$  mouillée par l'huile lorsque le milieu poreux est saturé en eau et huile. L'indice peut être calculé par exemple par la relation suivante :

$$5 \quad I_{RMN} = \frac{SM_w - SM_o}{SM_w + SM_o} \quad (1a)$$

ou encore par la relation :

$$I_{RMN} = \log_{10} \frac{SM_w}{SM_o} \quad (1b)$$

Les quantités  $SM_w$  et  $SM_o$  sont obtenues par exemple par la mesure du temps de relaxation dominant dans une expérience de résonance magnétique nucléaire à faible 10 champ.

En effet, dans une telle expérience, la relation fondamentale liant le temps de relaxation longitudinal  $T_1$  ou transversal  $T_2$  à la surface  $S$  et au volume de ce pore est la suivante :

$$15 \quad \frac{1}{T_{1,2}} = \frac{1}{T_{1B,2B}} + \rho_{1,2} \frac{S}{V} \quad (2)$$

ou  $T_{1B,2B}$  est le temps de relaxation du fluide hors du milieu poreux. Fondamentalement, cette relation provient du fait que les molécules dans le pore subissent des mouvements effets de diffusion et interagissent avec la paroi poreuse pendant le temps de mesure (le temps de relaxation typique est de l'ordre de 100 ms). Les interactions de surface sont rassemblées dans le coefficient  $\rho_{1,2}$  appelé relaxivité de surface. Nous avons négligé par ailleurs un terme de gradient qui est important lorsque la mesure est faite à haut champ magnétique ( $>0.1T$ ). La relation 2 est strictement valable pour un pore saturé d'un seul fluide. En général, les milieux poreux naturels présentent une distribution de tailles de pore et donc du rapport  $S/V$ . On observe ainsi en général une distribution des temps de relaxation mais ceci ne modifie pas la méthode décrite ici.

25 Lorsque deux fluides sont présents dans un pore au sein du milieu poreux, le même mécanisme physique de diffusion est valable, mais la distribution des deux fluides vis à vis

de la surface poreuse a une importance cruciale. Par exemple, lorsque le milieu est mouillable à l'eau, l'eau se trouve en surface et interagit avec elle, tandis que l'huile se trouve à l'intérieur du pore et n'interagit pas avec la surface. Lorsque l'on mesure la distribution des temps de relaxation pour un tel système, on observe le résultat de la figure 5 2a. L'eau est marquée par des temps de relaxation plus courts qu'à la saturation 100% en eau, car le volume d'eau  $V$  a diminué (voir équation 1). L'huile est caractérisée par un temps de relaxation qui est le même que si la mesure était faite hors milieu poreux ( $T_{1B,2B}$ ) car il n'y a pas d'interaction avec la surface poreuse. Il est par ailleurs connu que les interactions à l'interface eau/huile ne donnent pas lieu à une relaxation différente de celle 10 de l'huile hors milieu poreux, à condition que l'huile considérée soit légère (par une huile raffinée tel le dodecane). Schématiquement, la distribution de phase est représentée à la figure 2b. Lorsque le même milieu poreux a une mouillabilité différente, non franche à l'eau, la distribution des temps de relaxation est modifiée (figure 3a). Essentiellement, le temps caractéristique de l'huile sera plus faible du fait d'une interaction de l'huile à la 15 surface poreuse car l'eau n'est plus en premier voisin de la surface. On représente la distribution possible des deux fluides à la figure 3b. Un tel effet a été obtenu en utilisant les procédures standards permettant de reproduire les propriétés de surface de roches provenant d'un réservoir pétrolier: nettoyage puis vieillissement dans l'huile réservoir à la température du réservoir à la saturation irréductible en eau.

20 Ainsi, on généralise la relation (2) à un système diphasique eau-huile. Pour l'eau, nous avons :

$$\frac{1}{T_{1w,2w}} = \frac{1}{T_{1Bw,2Bw}} + \rho_{1w,2w} \frac{SM_w}{V_w} \quad (3)$$

et pour l'huile :

$$\frac{1}{T_{1o,2o}} = \frac{1}{T_{1Bo,2Bo}} + \rho_{1o,2o} \frac{SM_o}{V_o} \quad (4)$$

25 On peut donc déterminer les quantités  $SM_w$  et  $SM_o$  par la mesure des temps de relaxation  $T_1$  ou  $T_2$  en milieux poreux, des temps de relaxation  $T_{1B}$  ou  $T_{2B}$  des fluides hors milieux poreux, des volumes liquides  $V_o$  ou  $V_w$  présents dans le milieux poreux. Les constantes d'interaction  $\rho$  peuvent être déterminées séparément, mais nous verrons que seul le rapport de ces constantes est nécessaire.

En introduisant les relations 3 et 4 dans la relation de base 1, nous obtenons:

$$I_{RMN} = \frac{Sw\left(\frac{1}{T_w} - \frac{1}{T_{bw}}\right) - C\rho So\left(\frac{1}{T_o} - \frac{1}{T_{bo}}\right)}{Sw\left(\frac{1}{T_w} - \frac{1}{T_{bw}}\right) + C\rho So\left(\frac{1}{T_o} - \frac{1}{T_{bo}}\right)} \quad (5)$$

où  $Sw = V_w/V_p$  est la saturation en eau,

$So = V_o/V_p$  est la saturation en huile

5  $V_p$  le volume poreux

$C\rho = \frac{\rho_w}{\rho_o}$  est le rapport des relaxivités pour les surfaces mouillées par l'eau (w) et par l'huile (o). Pour alléger la notation, les indices 1 et 2 ont été supprimés.

Il reste donc à déterminer les saturations les plus appropriées pour mesurer les quantités  $SM_w$  et  $SM_o$ . Pour des raisons liées au calcul des distributions de temps de relaxation, on choisira la saturation irréductible en eau ( $Sw_i$ , figure 4) pour déterminer la surface mouillée par l'huile en présence d'eau ( $SM_w$ ), et la saturation résiduelle en huile ( $So_r$ , figure 4) pour déterminer la surface mouillée par l'eau en présence d'huile. On choisit également une huile dont le temps de relaxation intrinsèque ( $T_B$ ) est le plus grand possible et le plus proche de l'eau. En effet, si  $T_B$  est trop faible, la méthode sera limitée à des milieux poreux dont le rapport  $S/V$  est grand (des tailles de pore petites), ou à des milieux dont la relaxivité de surface est grande. Le dodecane par exemple est une huile raffinée qui est adaptée à la mesure proposée car son temps de relaxation intrinsèque ( $T_{Bo}$ ) est de 1 s, proche du temps de relaxation de l'eau ( $T_{Bw}$ , environ 2.7 s). Il faut en général exclure les huiles pétrolières brutes car elles ont des temps de relaxation trop faibles et possèdent également une distribution de temps de relaxation qui gêne considérablement l'analyse. Les détails pratiques du calcul sont détaillés ci-dessous.

A partir de la distribution des temps de relaxation aux différentes saturations (voir l'exemple de la figure 5), on peut facilement déterminer le temps de relaxation correspondant au pic dominant ( $T_w$  à  $So_r$ ,  $T_o$  à  $Sw_i$ ), et ce sont ces valeurs que l'on utilise dans la relation 5. Il est connu que la détermination du temps de relaxation dominant est robuste et dépend peu du procédé de calcul des distributions. On note que le pic dominant correspond à celui de l'huile à  $Sw_i$ , et à l'eau à  $So_r$ . La présence du deuxième fluide à ces

différentes saturations est importante du point de vue physique mais perturbe peu le calcul. On peut montrer que quelque soit le temps de relaxation du deuxième fluide présent en faible quantité (l'eau à Swi, l'huile à Sor), le temps de relaxation du fluide dominant fluctue peu. Cet aspect est important pour la robustesse du calcul. La figure 5 présente la 5 distribution des temps de relaxation transversal  $T_2$ . On peut également utiliser le temps de relaxation longitudinal  $T_1$  mais cette mesure est moins favorable en général car  $T_1 > T_2$  mais  $T_{1B} = T_{2B}$  pour un fluide donné.

10 Pour déterminer le rapport de relaxivité de surface  $C_p$ , on utilise les temps de relaxation dominants  $T_{w100}$  et  $T_{o100}$  respectivement aux deux saturations  $Sw=100\%$  et  $So=100\%$ . La formule utilisée est la suivante :

$$C_p = \frac{\rho_w}{\rho_o} = \frac{1/T_{w100} - 1/T_{Bw}}{1/T_{o100} - 1/T_{Bo}} \quad (6)$$

15 La figure 5 illustre les deux mesures effectuées. Ainsi, au total, on doit donc mesurer les distributions de temps de relaxation à quatre saturations : 100% saumure, 100% huile et les saturations extrêmes Swi et Sor. Pour cela on pourra utiliser la technique de la centrifugation pour atteindre, en partant de  $Sw=100\%$ , Swi puis Sor. Un palier de rotation unique à vitesse maximale permet de les atteindre rapidement. Pour la mesure à  $So=100\%$ , on utilise une succession de déplacements miscibles en injectant un alcool puis l'huile raffinée.

### Mise en œuvre

20 Pour la mise en œuvre de la méthode, on utilise par exemple un appareil de mesure RMN qui comporte classiquement (Fig.7) des aimants 1 avec un entrefer dans lequel sont placés des bobinages 2. Les bobinages sont connectés à un boîtier électronique pour engendrer les signaux excitateurs (signaux dans la gamme des radiofréquences par exemple) créant un champ électrique oscillant et acquérir la réponse de l'échantillon S aux 25 signaux excitateurs. Un dispositif de ce type est mis en œuvre par exemple dans la demande de brevet FR-A-2 823 308.

### Exemple pratique de mise en œuvre

L'indice de mouillabilité est obtenu en réalisant par exemple la succession d'étapes suivantes avec un échantillon de réservoir dont la mouillabilité est intermédiaire:

1 On sature l'échantillon à 100% avec de la saumure de gisement et on le place dans 5 l'appareil de mesure RMN (celui de la Fig.7-8 par exemple) pour mesurer les distributions des temps de relaxation  $T_1$ ,  $T_2$  et en déduire le paramètre  $T_{w100}$  de l'équation 6 ;

2 On le place ensuite dans le dispositif de centrifugation (tel que celui schématisé à la Fig.10) et on le centrifuge à la vitesse maximale dans un godet rempli d'huile jusqu'à atteindre la saturation irréductible en eau Swir ; après quoi on mesure les distributions des 10 temps de relaxation  $T_1$ ,  $T_2$  dans l'appareil de RMN, de façon à en déduire  $T_0$  de l'équation 5 ;

3 Placé de nouveau dans le dispositif de centrifugation, on centrifuge l'échantillon à vitesse maximale jusqu'à atteindre le point de saturation résiduelle en huile Sor ; puis on le transfère dans l'appareil RMN de nouveau pour mesurer les temps de relaxation  $T_1$ ,  $T_2$  et en 15 déduire  $T_w$ .

4 Ceci fait, on place l'échantillon dans une cellule de confinement telle que celles décrites dans les brevets précités et on injecte un solvant miscible à l'eau et à l'huile puis de l'huile (par exemple du dodécane) jusqu'à atteindre la saturation 100% en huile. Ce point étant atteint, on mesure de nouveau les temps de relaxation  $T_1$ ,  $T_2$  dans l'appareil RMN 20 d'où l'on déduit la valeur de  $T_{0100}$  nécessaire à la détermination de  $C_p$ .

On connaît ainsi tous les paramètres pour calculer le coefficient de mouillabilité  $I_{RMN}$ .

### Comparaison avec l'indice $I_{USBM}$

La comparaison entre l'indice de mouillabilité  $I_{USBM}$  et le nouvel indice  $I_{RMN}$  25 montre une bonne corrélation entre ces deux quantités (figure 6) pour des roches réservoir. On peut donc avantageusement remplacer la mesure de  $I_{USBM}$  par une mesure de  $I_{RMN}$  aussi sensible mais nécessitant bien moins de temps à établir et applicable à un grand nombre d'échantillons.

On a décrit un exemple de mise en œuvre où l'on utilise une méthode de relaxométrie de type RMN pour mesurer la surface et le volume des pores. Cette méthode n'a cependant rien de limitatif. On peut utiliser toute autre méthode d'analyse et notamment la cryomicroscopie.

## REVENDICATIONS

5 1) Méthode de mesure de la mouillabilité d'un échantillon de roche poreuse en présence d'eau et d'huile, caractérisée en ce qu'elle comporte la détermination de la surface poreuse mouillée en eau et de la surface poreuse mouillée par l'huile quand l'échantillon est saturé en eau et en huile, et le calcul de l'indice de mouillabilité par combinaison des valeurs obtenues des dites surfaces.

10 2) Méthode selon la revendication 1, caractérisée en ce que la détermination de la surface poreuse mouillée en eau et de la surface poreuse mouillée par l'huile quand l'échantillon est saturé en eau et en huile, est obtenue par le biais de mesures de temps de relaxation ( $T_1$ ,  $T_2$ ) de l'échantillon placé dans un appareil à résonance magnétique nucléaire

15 3) Méthode selon la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce que l'indice de mouillabilité est obtenue par la relation :

$$I_{RMN} = \frac{SM_w - SM_o}{SM_w + SM_o}$$

15 où  $SM_w$  est la surface poreuse mouillée par l'eau et  $SM_o$  est la surface poreuse mouillée par l'huile lorsque le milieu poreux est saturé en eau et huile.

20 4) Méthode selon la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce que l'indice de mouillabilité est obtenu par la relation :

$$I_{RMN} = \log_{10} \frac{SM_w}{SM_o}$$

20 où  $SM_w$  est la surface poreuse mouillée par l'eau et  $SM_o$  est la surface poreuse mouillée par l'huile lorsque le milieu poreux est saturé en eau et huile.

5) Méthode selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que l'on détermine l'indice de mouillabilité par les opérations suivantes:

- a) on mesure les temps caractéristiques de relaxation de l'échantillon saturé en eau ;
- b) on mesure les temps caractéristiques de relaxation de l'huile dans l'échantillon en présence d'eau, dans une zone proche de la saturation (Swir) de l'échantillon ;

- c) on mesure les temps caractéristiques de relaxation de de l'eau dans l'échantillon en présence d'huile, dans une zone proche de la saturation résiduelle (S<sub>o</sub>r) ;
- d) on mesure les temps de relaxation de l'échantillon dans un état où son point de saturation à 100% en huile est atteint ; et

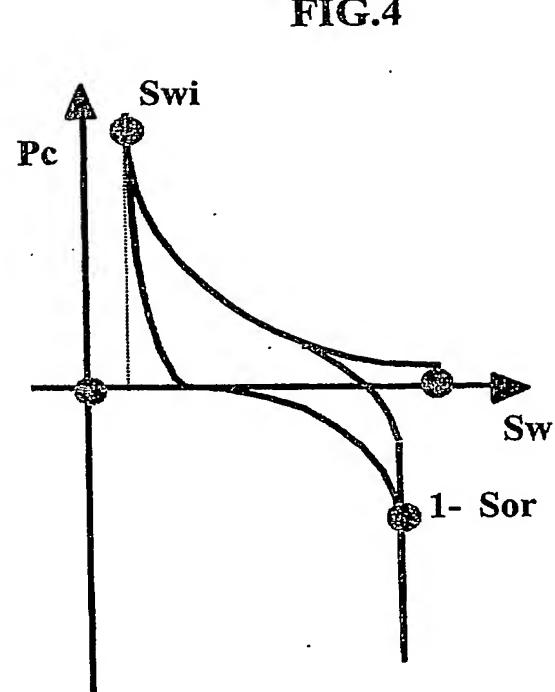
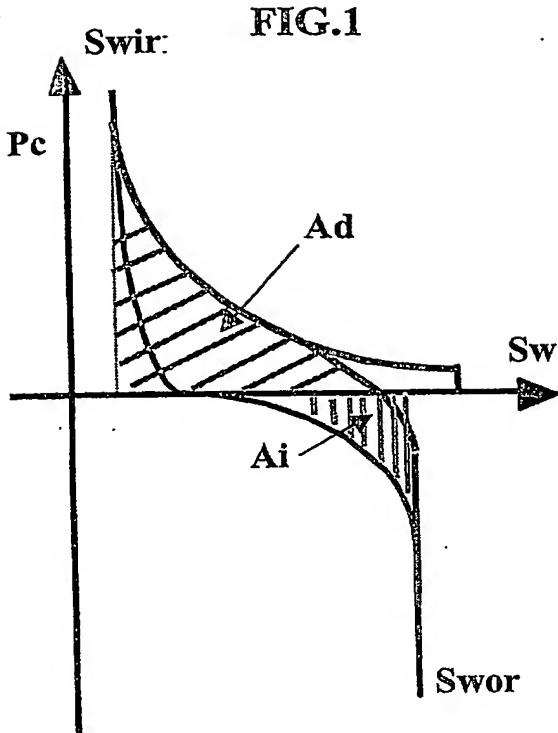
5      e) on combine les mesures des différentes temps de relaxation pour obtenir le dit indice.

6) Méthode selon la revendication 5, caractérisée en ce que l'on mesure les temps de relaxation des étapes a) à c) après application à l'échantillon d'une centrifugation.

7) Méthode selon la revendication 5, caractérisée en ce que l'on mesure les temps de relaxation de l'étapes d) après déplacement forcé des fluides dans l'échantillon placé 10 dans une cellule de confinement.

8) Méthode selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que l'on choisit une huile dont le temps de relaxation intrinsèque (T<sub>B</sub>) est le plus grand possible et le plus proche de l'eau.

9) Méthode selon la revendication 5, caractérisée en ce que les temps 15 caractéristiques de relaxation sont ceux qui correspondent soit au maxima des courbes de saturation soit à des valeurs moyennes des dites courbes.



**FIG.5**

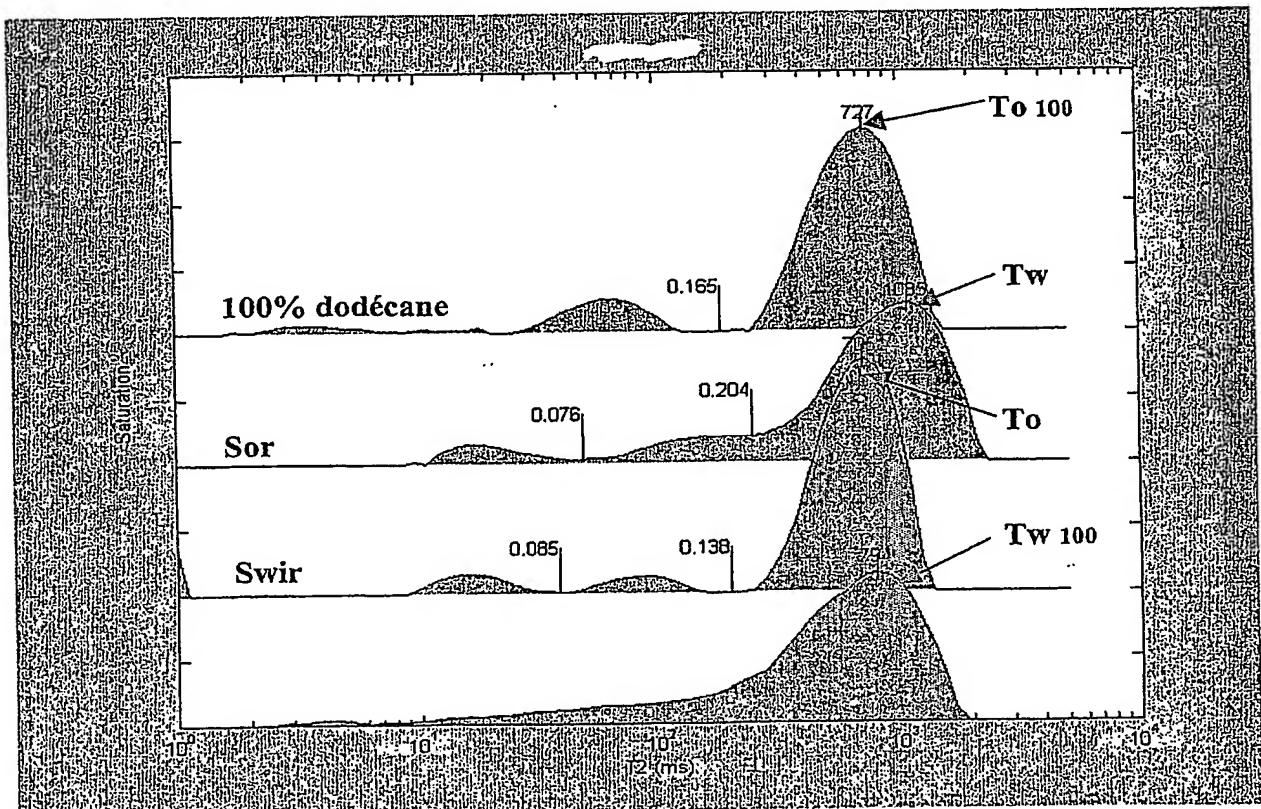


FIG.2A

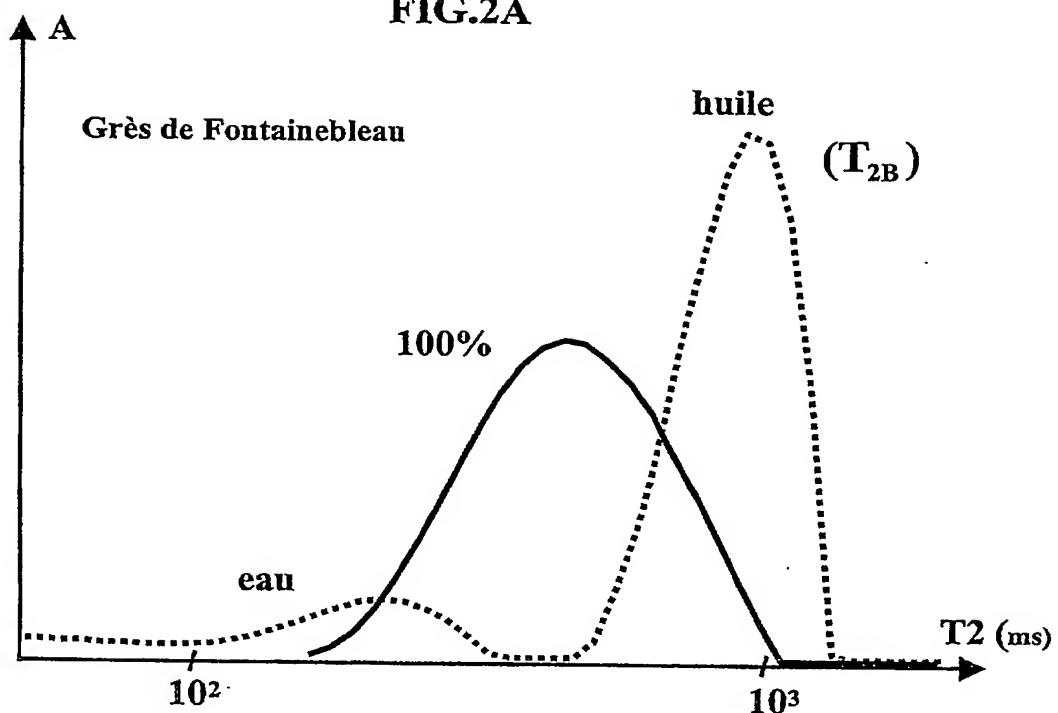
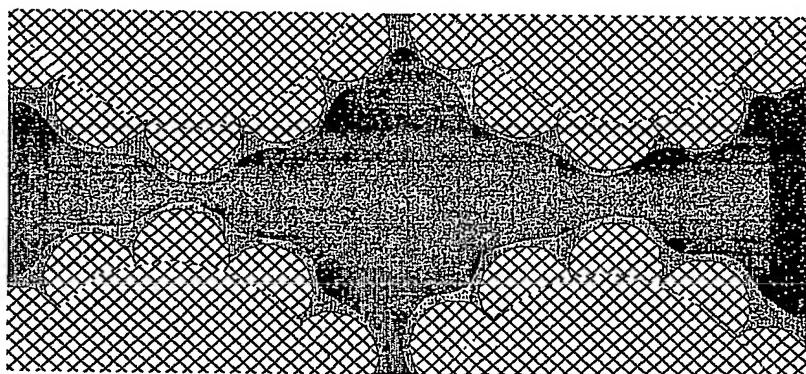


FIG.2B



3/4  
FIG.3A

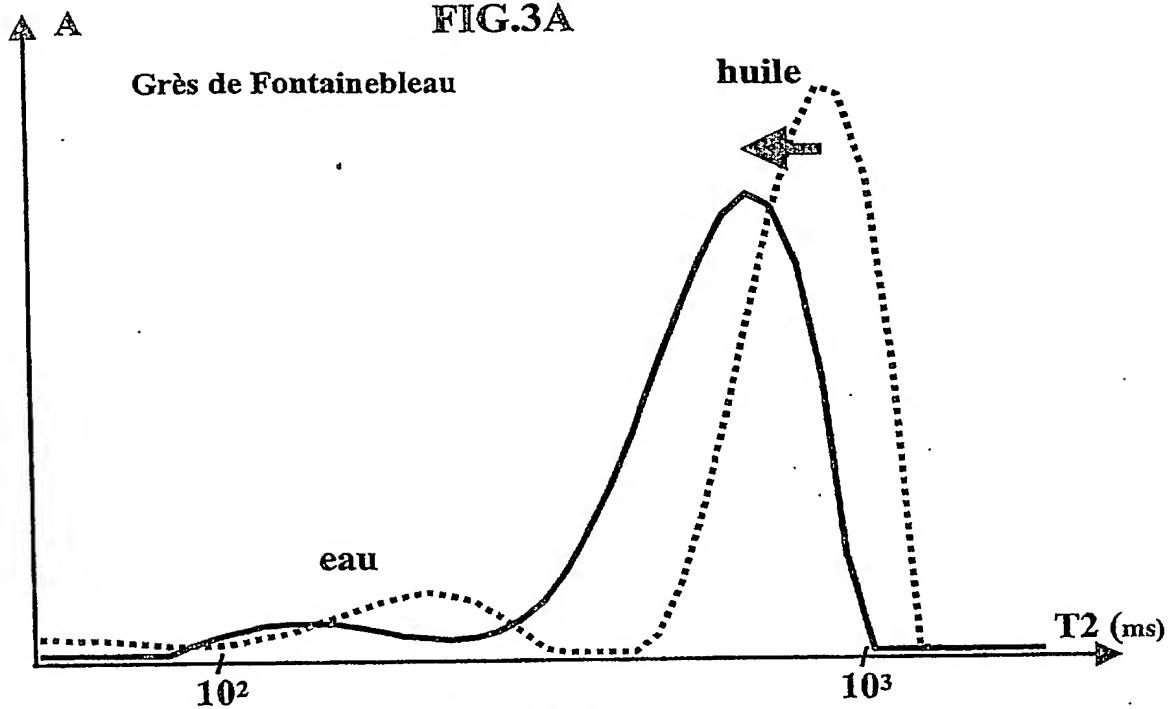


FIG.3B

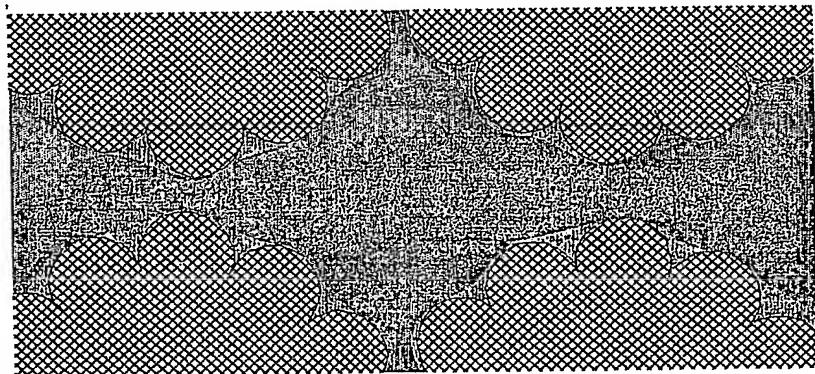


FIG.6

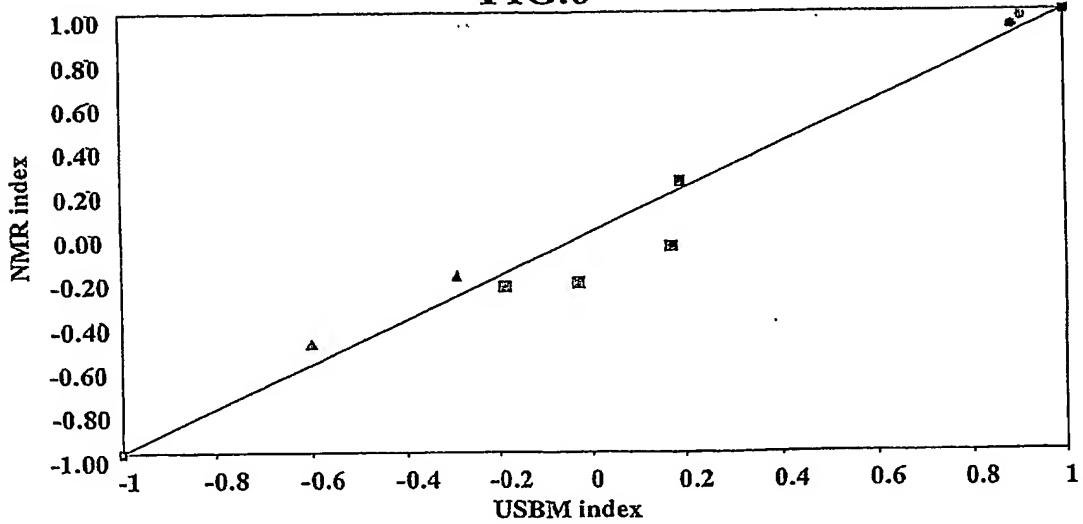


FIG.7

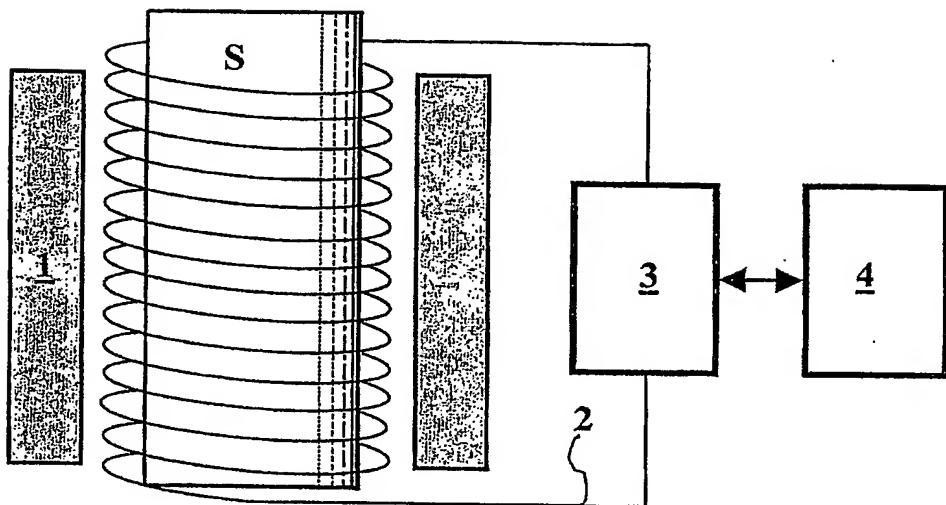
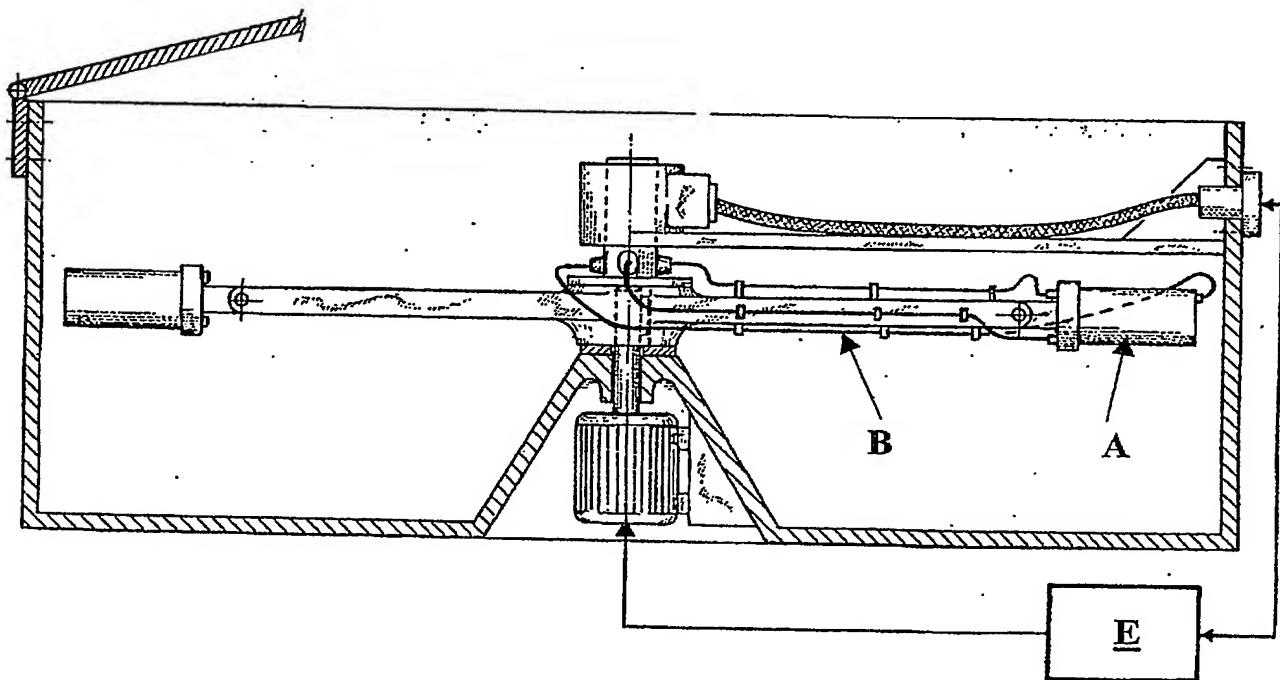


FIG.8



DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg  
75800 Paris Cedex 08  
Téléphone : 33 (1) 53 04 53 04 Télécopie : 33 (1) 42 94 86 54

BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI

**certif**  
N° 11235-03

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 1.../1...

(À fournir dans le cas où les demandeurs et les inventeurs ne sont pas les mêmes personnes)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 113 C W / 270001

**INV**

Vos références pour ce dossier (facultatif)	JC/CLN
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL	02 112803
TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)	
METHODE DE MESURE DE LA MOUILLABILITE DE ROCHES PAR RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE	

LE(S) DEMANDEUR(S) :

INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE

DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) :

<input checked="" type="checkbox"/> Nom	FLEURY	
Prénoms		Marc
Adresse	Rue	1 Les Geais Domaine St François d'Assise
	Code postal et ville	78170 La Celle Saint Cloud
Société d'appartenance (facultatif)		
<input checked="" type="checkbox"/> Nom	DEFLANDRE	
Prénoms		Françoise
Adresse	Rue	15 rue du Général Lhérillier
	Code postal et ville	95120 Ermont
Société d'appartenance (facultatif)		
<input checked="" type="checkbox"/> Nom		
Prénoms		
Adresse	Rue	
	Code postal et ville	11111
Société d'appartenance (facultatif)		

S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez plusieurs formulaires. Indiquez en haut à droite le N° de la page suivie du nombre de pages.

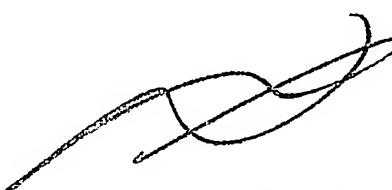
DATE ET SIGNATURE(S)

DU (DES) DEMANDEUR(S)

OU DU MANDATAIRE

(Nom et qualité du signataire)

Alfred ELMALEH,  
Chef du Département Brevets



PCT Application  
**FR0302544**

